

PCT National Publication Gazette

National Patent Publication No. 2002-502539
Date of National Publication: January 22, 2002
International Class(es): H01M 8/02
8/10
10/40

(44 pages in all)

Title of the Invention: BLEND MEMBRANES BASED ON
SULFONATED POLY(PHENYLENE
OXIDE) FOR ENHANCED POLYMER
ELECTROCHEMICAL CELLS

Patent Appln. No. 09-524342
Filing Date: December 16, 1996
Date of Filing Translation: June 22, 1998
International Filing No. PCT/US96/19737
International Publication No. WO97/24777
International Publication Date: July 10, 1997
Priority Claimed: Country: U.S.A.
Filing Date: December 28, 1995
Serial No. 08/580,381
Country: U.S.A.
Filing Date: October 4, 1996
Serial No. 08/725,747
Inventor(s): Israel CABASSO, Youxin YUAN, and
Cortney MITTELSTEADT

Applicant(s): THE RESEARCH FOUNDATION OF
STATE UNIVERSITY OF NEW YORK

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-502539
(P2002-502539A)

(43) 公表日 平成14年1月22日 (2002.1.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
			E
8/10		8/10	
10/40		10/40	B
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 44 頁)			
(21) 出願番号	特願平9-524342	(71) 出願人	リサーチファウンデーション・オブ・ザ・ ステートユニバーシティ・オブ・ニューヨ ーク アメリカ合衆国ニューヨーク州アルバニー 市ビーオーボックス9
(86) (22) 出願日	平成8年12月16日 (1996.12.16)	(72) 発明者	イスラエル・カバツソ アメリカ合衆国ニューヨーク州シラキュー ズ市パッキングムアベニュー131
(85) 翻訳文提出日	平成10年6月22日 (1998.6.22)	(72) 発明者	ユーシン・ユアーン アメリカ合衆国ニューヨーク州シラキュー ズ市パッキングムアベニュー131
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 6 / 1 9 7 3 7	(74) 代理人	弁理士 藤元 亮輔
(87) 国際公開番号	W O 9 7 / 2 4 7 7 7		
(87) 国際公開日	平成9年7月10日 (1997.7.10)		
(31) 優先権主張番号	0 8 / 5 8 0 , 3 8 1		
(32) 優先日	平成7年12月28日 (1995.12.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	0 8 / 7 2 5 , 7 4 7		
(32) 優先日	平成8年10月4日 (1996.10.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

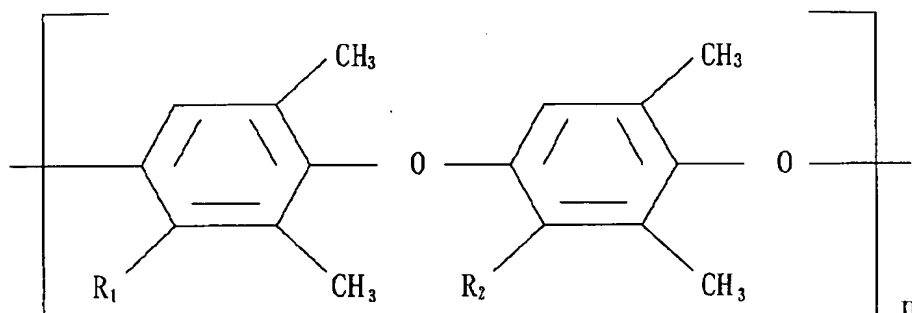
(54) 【発明の名称】 強化された高分子電池用のスルホン化ポリフェニレンオキシドに基づくブレンド膜

(57) 【要約】

単独又はポリフッ化ビニリデンと様々な割合でブレンドされた高電荷密度スルホン化ポリフェニレンオキシドからなる固体高分子膜は改良された膜の特徴を有している。これらの膜は大変高いイオン導電率を有し、安価で、電気化学的適用における固体高分子電解質、特に、高分子電解質膜 (PEM) 燃料電池に適している。この膜を有する PEM 燃料電池アセンブリは、強化された性能を有する。

【特許請求の範囲】

1. イオン交換高分子膜を含む高分子電解質膜において、前記イオン交換膜がスルホン化ポリフェニレンオキシド又はポリフッ化ビニリデンにブレンドされたスルホン化ポリフェニレンオキシドから構成され、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドは、以下の循環単位によって特徴づけられる化学構造を有し、



ここでR₁及びR₂は、各々、H、SO₃H、SO₃Mからなるグループから選択され、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属からなるグループから選択された金属であり、nは40よりも大きな整数であり、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドは約15,000乃至約10,000,000の数平均分子量と約1乃至約3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、前記ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有し、前記ブレンド中の前記スルホン化ポリフェニレンオキシドの前記ポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至約20対1である改良。

2. 前記スルホン化ポリフェニレンオキシドにおいて前記アルカリ金属はLi⁺、Na⁺又はK⁺である請求項1記載の高分子電解質膜。

3. 前記スルホン化ポリフェニレンオキシドは約30,000乃至約10,000,000の

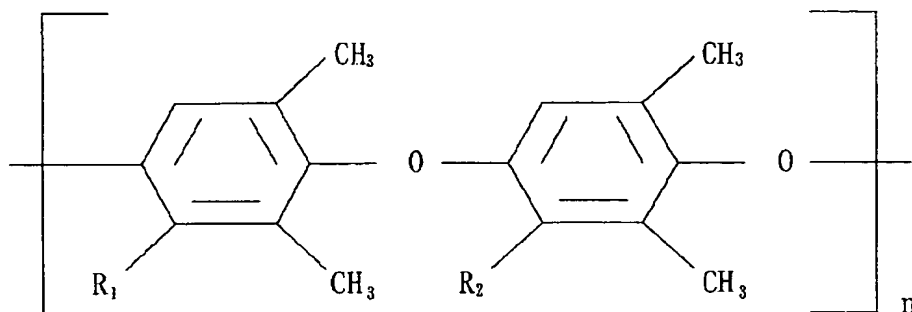
数平均分子量を有する請求項1記載の高分子電解質膜。

4. 前記スルホン化ポリフェニレンオキシド高分子は約2乃至約3.5meq/gのイオン交換容量を有する請求項1記載の高分子電解質膜。

5. 前記重量比は約4対1乃至6対1である請求項1記載の高分子電

解質膜。

6. 電気化学的に反応する多孔性アノード及びカソード間に挟まれた電解質としてのイオン交換高分子膜を含む固体高分子電解質燃料電池において、前記イオン交換高分子膜がスルホン化ポリフェニレンオキシド又はポリフッ化ビニリデンにブレンドされたスルホン化ポリフェニレンオキシドから構成され、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドは、以下の循環単位によって特徴づけられる化学構造を有し、



ここでR₁及びR₂は、各々、H、SO₃H、SO₃Mからなるグループから選択され、nは40よりも大きな整数であり、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属からなるグループから選択された金属であり、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドは約15,000乃至約10,000,000の数平均分子量と約1乃至約3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、前記ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有し、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドの前記ポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至約20対1

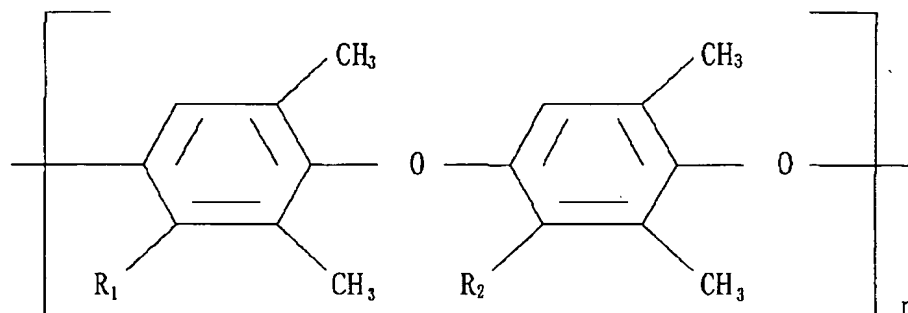
であり、前記燃料電池は0.5Vで約1A/cm²乃至約2A/cm²の電流密度を有し、45℃乃至85℃の温度電池と30psiの反応ガスで白金／炭素ポリテトラフルオロエチレン電極上で白金の0.1mg/cm²乃至0.2mg/cm²と当量の最小触媒ローディングを使用する改良。

7. 前記スルホン化ポリフェニレンオキシドは約30,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有する請求項6記載の高分子電解質燃料電池。

8. 前記スルホン化ポリフェニレンオキシド高分子は約2乃至約3.5meq/gのイオン交換容量を有する請求項6記載の高分子電解質燃料電池。

9. 前記重量比は約4対1乃至6対1である請求項6記載の高分子電解質燃料電池。

10. スルホン化イオン交換ポリフェニレンオキシドとポリフッ化ビニリデンとのブレンドから構成される電池用ブレンドイオン交換膜であって、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドは、以下の循臭単位によって特徴づけられる化学構造を有し、



ここでR₁及びR₂は、各々、H、SO₃H、SO₃Mからなるグループから選択され、nは40よりも大きな整数であり、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属からなるグル

ープから選択された金属であり、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドは約15,000乃至約10,000,000の数平均分子量と約1乃至約3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、前記ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有し、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドの前記ポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至約20対1であり、前記ブレンドは、

a. 各溶媒にスルホン化ポリフェニレンオキシドとポリフッ化ビニリデンを別々に溶かし、

b. スルホン化ポリフェニレンオキシドのポリフッ化ビニリデンに対する重量比が約1対1乃至約20対1になるように各高分子溶液を混ぜ合わせてブレンド溶液を作り、

c. 当該ブレンド溶液をクリーンな面で成形し、

d. 当該成形されたブレンド溶液を、溶媒を蒸発させ、約10マイクロメータ乃至約200マイクロメータの厚さを有する乾燥ブレンド膜を形成するのに十分な

時間乾燥させるというプロセス工程によって調製されるブレンドイオン交換膜。

11. 前記ブレンドを作るための溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン、THFジメチルセロソルブ及びこれらの混合物である請求項10記載のブレンド膜。

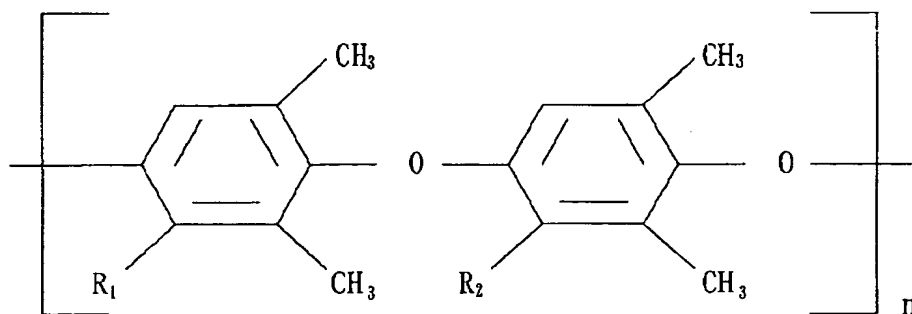
12. 前記溶液における高分子の濃度は1乃至50wt%である請求項10記載のブレンド膜。

13. 前記イオン交換膜は、 γ 線又はUV照射及び／又は乾燥加熱処理によって架橋可能である請求項10記載のブレンド膜。

14. 前記膜の厚さは40 μ m乃至150 μ mである請求項10記載のブレンド膜。

15. 高分子電解質膜燃料電池を製造するプロセスであって、

a. スルホン化ポリフェニレンオキシド又はポリフッ化ビニリデンにブレンドされたスルホン化ポリフェニレンオキシドから構成される高分子電解質膜であって、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドは、以下の循環単位によって特徴づけられる化学構造を有し、



ここでR₁及びR₂は、各々、H、SO₃H、SO₃Mからなるグループから選択され、nは40よりも大きな整数であり、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属からなるグループから選択された金属であり、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドは約15,000乃至約10,000,000の数平均分子量と約1乃至約3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、前記ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有し、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドの前記ポリフッ化ビ

ニリデンに対する重量比は約1対1乃至約20対1である膜を、金属対イオン形を陽子形に交換するために酸性水溶液にさらし、

b. 前記高分子電解質膜を2つの燃料電池電極間に置いて前記膜を前記電極に接着してPEM燃料電池アッセンブリを室温で圧着工程や高圧印加なしに形成するプロセス。

16. 前記工程bの前に、スルホン化陽子交換高分子が前記電極にコートされて前記膜と前記電極との間のインターフェースとして機能する請求項15記載のプロセス。

17. 前記スルホン化陽子交換高分子は、スルホン化ポリエチレン、スルホン化ポリフェニレンオキシド、スルホン化ポリスルホン及びスルホン化ベリフルオリネーティッドイオノマーからなるグループから選択される請求項16記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

強化された高分子電池用のスルホン化ポリフェニレンオキシドに基づくブレンド膜

発明の分野

本発明は、均一的に (homogeneously) スルホン化されたポリフェニレンオキシド (sulfonated poly(phenylene oxide)) 及びスルホン化ポリフェニレンオキシドとポリフッ化ビニリデンとのブレンド、固体高分子電解質燃料電池などの電池 (electrochemical cell) におけるイオン交換膜としてのそれらの使用、及び、当該膜を調製するプロセスに関する。更に、本発明は、新規なブレンド膜を含む改良された固体高分子電解質燃料電池及び当該燃料電池を調製するプロセスにも関する。

発明の背景

燃料電池は、化学反応エネルギーの一部を直流電気エネルギーに直接的に変換される電気化学装置である。直流電気エネルギーへのエネルギーの直接的変換は、エネルギーを熱に変換する必要性をなくし、これにより従来の電気発生方法のカルノーサイクル効率の制限を回避するものである。従って、カルノーサイクルの制限がないので、燃料電池技術は、内燃エンジンなどの伝統的な電力発生装置などよりも2、3倍高い燃料効率のポテンシャルを提供する。燃料電池のその他の長所には、静かで、(大気汚染なく) クリーンで、可動部材を減少又は完全に排除することを挙げられる。

典型的に、燃料電池は、2つの電極と呼ばれる多孔性電気端子と、その間に配置された電解質を有している。典型的な燃料電池の動作においては、酸化剤が連続的に酸素極 (カ

ソード) に供給され、ここでそれは電極と接触してイオンを形成し、それによってカソードに正の電荷を与える。同時に、還元剤が連続的に燃料極 (アノード) に供給され、ここでそれはイオンを形成し、アノードを負に帯電させる。各電極に形成されたイオンは電解質中を泳動して結合し、電極に与えられた電荷は外部回路を電極に接続することによって電気エネルギーとして利用される。燃料電池

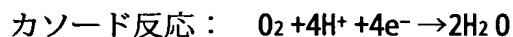
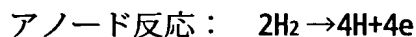
の反応物は、それらの電子受容体又は供与体の特徴に基づいて酸化剤と還元剤に分けることができる。酸化剤は、純粋酸素、酸素含有気体（空気など）及びハロゲン（塩素など）を含んでいる。還元剤は、水素、一酸化炭素、天然ガス、メタン、エタン、ホルムアルデヒド及びメタノールを含んでいる。

燃料電池の電解質は電極間で電気化学接続を行い、回路中にイオン電流の通路を与え、炭素又は金属製の電極は電氣的経路を与える。更に、電解質は、反応物が各電極から離れて移動して爆発混合物が形成されることを防止する。使用される電解質は、反応物又は燃料電池の動作中に生じる反応性生物と感知可能ないかなる範囲においても直接に反応してはならない。更に、電解質は、燃料電池の動作中に形成されたイオン泳動を許容しなければならない。使用されてきた電解質の例は、アルカリ金属水酸化物などの強塩基性水溶液、硫酸や塩酸などの酸性水溶液、海水などの水成塩電解質(aqueous salt electrolytes)、熔融塩電解質、及び、イオン交換高分子電解質などがある。

燃料電池の一形式に、陽子交換高分子膜に基づく高分子電解質(PEM)燃料電池がある。PEM燃料電池は、電解質として動作する「イオン交換膜」である固体高分子膜を含んでいる。イオン交換膜は2つの「気体拡散」電極であるアノードとカソード間に挟まれており、各電極は、導電材によって支持された金属触媒を共通に含んでいる。気体拡散電極は、各反応ガスである還元剤ガスと酸化剤ガスにさらされている。電気化学反応は、（三相境界の）2接合の各々で生じ、ここでは、電極の一つと電解質高分子膜と反応ガスとがインターフェースする。

例えば、酸素が酸化剤ガスで水素が還元剤ガスであれば、アノードには水素が、カソー

ドには酸素が供給される。このプロセスの全化学反応は次のようになる： $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ また、電極の金属触媒部位で生じる電気化学反応は次のようになる。



燃料電池の動作中において、水素はアノードに浸透して金属触媒と相互作用し、電子と陽子を生成する。電子は導電材及び外部回路を通り電子通路を介してカソ

ードに案内され、陽子は、同時に、高分子電解質膜を通りイオン通路を介してカソードに運ばれる。またこのとき、酸素はカソードの接触部位に浸透して、ここで酸素は電子を得て、陽子と反応して水を作る。その結果、PEM燃料電池反応の生成物は水と電気である。PEM燃料電池においては、電流はイオンと電子の通路で同時に流れる。PEM燃料電池の効率は、主として、イオンと電子の両方の電流抵抗率を最小にする能力に依存している。

イオン交換膜はPEM燃料電池では極めて重大な役割を果たしている。改良された膜は実質的に電力密度を増加してきた。PEM燃料電池では、イオン交換膜は2つの機能を有している。(1)それは、アノード及びカソード間でイオンを伝達する電解質として機能する。(2)それは、2つの反応ガス（例えば、 O_2 と H_2 ）の分離体として機能する。

最適な膜の陽子と水の輸送と適当な水の管理は、効率的な燃料電池の適用に重要である。膜の脱水は陽子導電率を減少させ、過剰な水は膜を膨潤させて電極の出水をもたらす。両方の状態は電池性能の悪化をもたらす。燃料電池においてイオン交換膜は、良好な陽子移送膜としての機能を果たすと共に、燃料電池の性能を減少するクロスオーバー現象を回避するために反応ガスに対して低い透過性を有していなければならない。反応ガスが圧力下にある、燃料電池が高温動作する状況に燃料電池を適用する場合には、このことは特に重要である。従って、PEM燃料電池用の良好なイオン交換膜は、(1)燃料電池動作環境の化学的・電気化学的安定性、(2)電池動作状態の機械強度と安定性、(3)高い陽子導電率、反応ガスに対する低い透過性及び高い水の輸送、(4)低い製造コスト、という基準に合致していな

なければならない。

様々な膜が何年もの間、燃料電池の固体高分子電解質の適用に開発されてきた。ポリジビニルベンゼンスチレンベースの共重合体のスルホン酸が使用されてきた。デュポン(DuPont)とドーケミカル社(Dow Chemical Company)によって開発されたペルフルオリネーティッド(perfluorinated)スルホン酸膜も使用されてきた。デュポンのナフイオン(Nafion)膜は、米国特許第3,282,875号と第4,330,654号

に記載されている。ナフィオン形式の膜は、燃料電池の動作において、高い安定性と良好な性能を有している。しかし、製造費用が比較的高い。

代替的に、PEM燃料電池用の一連の低コストイオン交換膜が調査されてきた。米国特許第5,422,411号は、PEM燃料電池の膜としての有望な性能データを示したトリフルオロスチレン共重合体について説明している。

ホークスト (Hoechst) AGによって開発されたスルホン化ポリアリールエーテルケトン(sulfonated poly(aryl ether ketones))は欧州特許第574,891,A2に記載されている。これらの高分子は一次及び二次アミンによって架橋されることができる。PEM燃料電池の膜として使用、試験がなされると、これらの高分子は控えめな電池性能を示しただけであった。

米国特許第3,528,858号や第3,226,361号に記載されているような一連の低コストスルホン化ポリアロマティックベースの系もPEM燃料電池用の膜材として調査されてきた。この材料は、PEM燃料電池の適用に対するそれらの使用を制限する低い化学抵抗と機械特性をもつという欠点があった。

高分子ブレンディングは単純で、共重合又は相互侵入材料(interpenetrating materials)の形成を介して異なる高分子セグメントを混ぜ合わせる方法よりも便利な技術である。均一高分子ブレンドは、分子レベルで混和可能で、要素の特性を結合して性質の異なる新しい材料を生み出す2つの高分子から構成されている。しかし、高分子のブレンディングが均一高分子ブレンドになるのは大変まれである。なぜなら、概して、同一の溶媒を使用して調

製されたとしても、高分子は均一に混合しないからである。

ほとんどの場合、高分子混合のギブズの自由エネルギー[$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$]は正の値である。なぜなら、高分子(high molecular macromolecules)の混合エントロピー(ΔS)が高分子の分子量が10,000よりも大きい時にゼロに近づくからである。混合エンタルピー(ΔH)が負又は少なくともゼロに等しくなければ、高分子は混和できず、高分子をブレンドしようとしても、「ブレンド」は相分離して不十分な機械強度をもたらす。即ち、純粋高分子独特の相を保持する不均一「ブレンド」をもたらし、ほとんどの場合に、不十分な相互作用が相間で生じる。従って

、不均一な「ブレンド」は、はがれおちるか元の高分子に比べて非常に弱い構造を有している。

高分子の混和性はそれらのアモルファス領域で生じる。二つの高分子ブレンドにおける一つの高分子は半結晶性材料であれば、高分子の結晶構造はブレンド中でその純度を保持している。しかし、その敬点は、2つの高分子がブレンド中で混和可能であれば、通常、減少する。従って、もし二つの高分子が混和可能で高分子の一つが半結晶質であれば、アモルファス構造が混和可能である半結晶性高分子ブレンドが形成される。2つの高分子の異なるアモルファス相は分離しないが、結晶要素はアモルファス構造内に広がり「架橋」結合を行う。

架橋なる用語は結晶性結合に適用されると、化学又は放射線処理における化学的架橋を意味しない。むしろこの文脈では、結晶がアモルファス構造に広がる巨大分子から構成され、これにより、半結晶性高分子の高分子鎖と相互作用してブレンドするため、それは発生物を意味する。従って、結晶構造は、結晶構築に部分的に関連して部分的にアモルファスな重合体分子(polymer molecules)によって高分子ブレンディングのアモルファス構造と結びついている。これらの重合体分子はアモルファス形に関連し、他の混和可能な高分子と相互作用している。例えば、高分子ブレンドの半結晶性膜は、理論的不規則重量平均の純粋高分子要素に比べて大変高い引張り強さを示すことが期待されている。また、ブレン

ド中の混和可能な高分子は、光学的透明性(optical clarity)、ガラス転移温度、膜の目的上、進歩した物質輸送特性などのある所期の特性に関して均質性を示すことが期待されている。

ブレンド高分子膜を調製しようとしてかなりの研究がなされてきた。しかし、ほんの2、3の膜系が発見されたにすぎない。Yマエダ等は、『ポリマー』第26号第2055頁(1985年)において、気体透過性に対してポリジメチルフェニレンオキシドポリスチレンのブレンド膜の調製を報告している。彼らは、この系が、そのブレンド高分子要素のどちらの透過速度とも異なる透過速度を示す発見した。

ポリフッ化ビニリデンPVF₂は、マイクロ濾過と限外濾過の膜に使用される疎水性高分子である。バーンスタイン等(Bernstein et al.)は、『マクロモルキュー

ルズ』第10号第681頁(1977年)において、PVF₂のポリ酢酸ビニルとのブレンドは、かかる疎水性膜の親水性を増加させ、これは水溶液を限外濾過するのに必要であると報告している。彼らは、2つの高分子の巨大分子が分子レベルで混和可能であることを発見した。しかし、電池の使用に適したブレンド高分子膜を予想する科学的手段はほとんど全く与えられなかった。

従って、本発明の目的は、PEM燃料電池その他の電気化学的適用のための低コストで、調製が簡単で、所期の化学的機械的特性を有するイオン交換高分子膜を作成することである。

本発明の別の目的は、30psiの反応ガスで白金／炭素／PTFE電極上で0.1乃至0.2mg/cm²の白金ローディングと当量の大変低いローディング電極を使用して、高電流密度、例えば、0.5Vで1A/cm²乃至2A/cm²を有する改良された固体高分子電解質燃料電池を提供することである。

別の目的はスルホン化ポリフェニレンオキシドとポリフッ化ビニリデンとの新規な均一ブレンドを提供することである。

更に、本発明の目的は、新規なブレンドを調製し、当該新規なブレンドをイオン交換膜に使用することによってPEM燃料電池を調製するプロセスを提供することである。

発明の要約

上述の固体電解質膜の目的と基準は本発明を実施することによって達成することができる。一面において、本発明は改良された高分子電解質膜に関し、かかる改良において膜はスルホン化ポリフェニレンオキシド又はポリフッ化ビニリデンにブレンドされたスルホン化ポリフェニレンオキシドから構成されスルホン化ポリフェニレンオキシドは約15,000乃至10,000,000の数平均分子量と約1乃至3.9mC/gのイオン電荷密度を有し、ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至10,000,000の数平均分子量を有し、ブレンド中のスルホン化ポリフェニレンオキシドのポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至約20対1である。

別の面において、本発明は、電気化学的に反応する陽子アノードとカソード間に挟まれた電解質としてのイオン交換高分子膜を含む改良された固体高分子電解

質燃料電池に関し、かかる改良においてイオン交換高分子膜はスルホン化ポリフェニレンオキシド又はポリフッ化ビニリデンにブレンドされたスルホン化ポリフェニレンオキシドから構成され、スルホン化ポリフェニレンオキシドは15,000乃至10,000,000の数平均分子量と1乃至3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有し、ブレンド中のスルホン化ポリフェニレンオキシドのポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至20対1であり、燃料電池は0.5Vで約1A/cm²乃至約2A/cm²の電流密度を有し、30psiの反応ガスで白金／炭素／PTFE電極上で0.1乃至0.2mg/cm²の白金触媒ローディング当量を有する電極を使用する。

さらに別の側面において、本発明は、ポリフッ化ビニリデンとスルホン化されたイオン交換ポリフェニレンオキシドとのブレンドから構成される電池用ブレンドイオン交換膜に関し、スルホン化ポリフェニレンオキシドは15,000乃至10,000,000の数平均分子量と1乃至3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、ブレンド中のスルホン化ポリフェニレンオキシドの

ポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至20対1であり、ブレンドは、

- a. 各溶媒にスルホン化ポリフェニレンオキシドとポリフッ化ビニリデンを別々に溶かし、
- b. スルホン化ポリフェニレンオキシドのポリフッ化ビニリデンに対する重量比が約1対1乃至約20対1になるように各高分子溶液を混合してブレンド溶液を作り、
- c. ブレンド溶液をクリーンな面で成形し、
- d. 成形されたブレンド溶液を、溶媒を蒸発させ、約10マイクロメータ乃至約200マイクロメータの厚さを有する乾燥ブレンド膜を形成するのに十分な時間乾燥させるというプロセス工程によって調製される。

図面の簡単な説明

図1は、45℃、30psigで、85wt%のスルホン化PP0と15wt%のPVF₂の割合で構成されているブレンド膜と白金(Pt)－炭素(C)／ポリテトラフルオロエチレン(PI

FE)電極(白金ローディングは $0.17\text{mg}/\text{cm}^2$)と 5cm^2 の電池面積を有する本発明の燃料電池アッセンブリに対する燃料電池電位のグラフ(電池電圧(v)対電流密度(A/cm^2))である。

図2は、 70°C 、 30psig で、 $80\text{wt}\%$ のスルホン化PP0と $20\text{wt}\%$ のPVF₂の割合で構成されているブレンド膜とPt-C/PTFE電極(白金ローディングは $0.17\text{mg}/\text{cm}^2$)を有する本発明による燃料電池アッセンブリの燃料電池電位のグラフ(電池電圧(v)及び電力密度(W/cm^2)対電流密度(A/cm^2))である。

図3は、2つの燃料電池アッセンブル、即ち、 $80\text{wt}\%$ のスルホン化PP0と $20\text{wt}\%$ のPVF₂($M_w=60,000$)の割合で構成されているブレンド膜を有する本発明により作られた一方(●)と、 45°C 、 30psig の H_2/O_2 ガス反応物を使用するPt/CPTFE電極(白金ローディングは $0.17\text{mg}/\text{cm}^2$)を有するナフィオン112膜を備えたもう一方(Δ)、に対する燃料電池電位のグ

ラフ(電池電圧(v)対電流密度(A/cm^2))である。両膜は 50 マイクロメートルの厚さを有した。

図4は、 45°C 、 30psig のPt-C/(PTFE)電極(白金ローディングは $0.17\text{mg}/\text{cm}^2$)を使用し、 $\text{ICD}=2.97\text{meq}/\text{g}$ のスルホン化PP0膜を有し、 O_2 ガス反応物を使用する一方(Δ)と H_2 /空気ガス反応物を使用するもう一方(●)の本発明の2つの燃料電池アッセンブルに対する燃料電池電位のグラフ(電池電圧(v)対電流密度(A/cm^2))である。

図5は、 $80\text{wt}\%$ のスルホン化PP0と $20\text{wt}\%$ のPVF₂(分子量 $M_w=350,000$)の割合で構成されているブレンド膜と、 45°C 、 30psig のPt-C/PTFE電極(白金ローディングは $0.17\text{mg}/\text{cm}^2$)とを有して H_2/O_2 ガス反応物を使用するもの(\circ)と、 H_2 /空気ガス反応物を使用するもの(●)の本発明の燃料電池アッセンブリに対する燃料電池電位のグラフ(電池電圧(v)対電流密度(A/cm^2))である。

図6は、本発明のブレンド膜の断面を 2000 倍に拡大した走査型電子顕微鏡(SEM)写真と、本発明のブレンド膜の表面を 1000 倍に拡大したSEM写真である。ブレンド膜は $80\text{wt}\%$ のスルホン化PP0と $20\text{wt}\%$ のPVF₂(分子量 $M_w=350,000$)から構成されている。

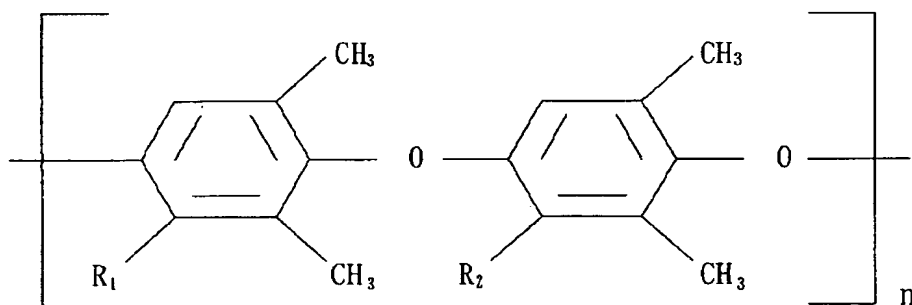
図7は、70wt%のスルホン化PP0と30wt%のPVF₂（分子量Mw=350,000）の割合で構成されているブレンド膜と、80℃、30psigのPt-C/PTFE電極（白金ローディングは0.2mg/cm²）を有してH₂/空気ガス反応物を使用する本発明の燃料電池アッセンブリに対する燃料電池電位のグラフ（電池電圧(v)対電流密度(A/cm²））である。

図8は、本発明のブレンド膜の断面を200倍に拡大した走査型電子顕微鏡(SEM)写真と、本発明のブレンド膜の表面を200倍に拡大したSEM写真である。ブレンド膜は70wt%のスルホン化PP0と30wt%のPVF₂（分子量Mw=350,000）から構成されている。

図9は、本発明のブレンド膜の断面を3000倍に拡大した走査型電子顕微鏡(SEM)写真と、本発明のブレンド膜の表面を1000倍に拡大したSEM写真である。混合膜は50wt%のスルホン化PP0と50wt%のPVF₂（分子量Mw=350,000）から構成されている。

発明の詳細な説明

本発明で使用されるスルホン化ポリフェニレンオキシド高分子は、以下の循環単位によって特徴づけられる化学構造を有する。



ここでR₁及びR₂は、各々、H、SO₃H、SO₃Mからなる置換基のグループから選択され、nは40よりも大きな整数であり、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属からなるグループから選ばれる。置換基は、HよりもSO₃HとSO₃Mがより多い場合には高分子はより高い電荷密度を有し、また、より多く水に溶けやすくなる。逆に、Hがより多い置換基である場合には高分子はより低い電荷密度を有

する。

適当なアルカリ金属はナトリウム、リチウム及びカリウムを含み、適当なアルカリ土類金属はカルシウム、バリウム、マグネシウム及びアルミニウムを含み、適当な遷移金属はクロム及び鉄を含む。好ましくは、 R_1 及び R_2 は、各々、循環単位において、スルホン酸リチウム塩とスルホン酸基を含んでいる。本出願人の発明の使用に適したスルホン化ポリフェニレンオキシド高分子は、米国特許第5,348,569号と第5,364,454号に記載されており、ここに、その開示を参照文献として結合する。

スルホン化ポリフェニレンオキシドを均一プロセスによって調製することは重要である。ある均一プロセスは、前駆体芳香族高分子を不活性溶剤で溶解し、いかなる重大なスルホン化反応をも避けるのに十分低い温度でスルホン化剤を添加・混合し、そして、前駆体芳香族高分子のスルホン化をもたらすために結果混合物の温度を上げる。

塩形の均一スルホン化ポリフェニレンオキシド高分子は、アルコール、ケトン、非プロトン性溶媒およびこれらの溶媒と水の混合物などの共通溶媒に大変溶けやすい。スルホン化度はイオン電荷密度IDCによって測定され、(高分子の SO_3^- /g ramのミリグラム当量である)meq/gで表わされる。

(1)約15,000よりも大きく、好ましくは約30,000よりも大きく、より好ましくは50,000よりも大きく、そして約10,000,000よりも小さく、好ましくは1,000,000よりも小さい分子量と、(2)約1.0meq/gよりも大きく、好ましくは約1.7meq/gよりも大きく、より好ましくは約2.0meq/g四萬よりも大きく、そして約3.9meq/gよりも小さく、好ましくは約3.5meq/gよりも小さいイオン電荷密度とを有するここで記載されるあるスルホン化ポリフェニレンオキシド高分子が、単体で又はあるポリフッ化ビニリデンと混合されて使用されると、改良された特徴を有する電解質膜が形成することができることを本出願人は発見した。最も好ましいのは約3.0meq/gのイオン電荷密度を有するスルホン化ポリフェニレンオキシドである。特に、結果物たる膜は強化された選択性、透過性及び機械強度を有し、 γ 線照射、紫外線代(UV)照射及び熱処理によって簡単に架橋される。更に、本出願人のスル

ホン化ポリフェニレンオキシド高分子は他の高分子と共重合することができる。

また、本出願人は、スルホン化ポリフェニレンオキシドは、ここで定義するように、ポリフッ化ビニリデンと均一混合を形成し、高分子膜電解質として都合よく利用することができる。スルホン化PP0はアモルファス陽イオン交換高分子であり、PVF₂は疎水熱可塑性高分子である。PVF₂は50%までの半結晶化度を示す半結晶性高分子である。それは、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド及びジメチルホルムアミド(DMF)のような溶媒に溶解可能である。その結晶融点は、155℃乃至163℃であり、そのガラス転移温度は-30℃乃至、10℃である。従って、PVF₂は、ブレンド内で硬い結晶ドメインが架橋結合を行う非架橋のゴム状高分子(rubbery polymer)である。

本出願人は、驚くべきことに、スルホン化PP0高分子とのPVF₂のブレンドが、ここで

定義されるように、PVF₂の結晶ドメインで155℃乃至158℃の性質が異なる融点を示し、スルホン化ポリフェニレンオキシドに比較して大変高い係数と引張り強さを有することを発見した。更に、本出願人は、かかるブレンドの幾つかの組成は、スルホン化PP0に比較して思いがけないほど高いイオン導電率を有することを発見した。このことは驚くべきことである。なぜなら、スルホン化PP0にポリフッ化ビニリデンをブレンドするとイオン導電率が減少すると思われていたからである。本出願人の発明によるブレンド膜を使用するより高いイオン導電率は、その燃料電池が、スルホン化PP0膜を使用する燃料電池よりも優れた性能を有することを意味している。

本出願人は、本出願人の発明によるブレンド膜の膨潤は減少していることをさらに発見した。ブレンド中のPVF₂は、水につけられるとブレンド膜内で水の吸収を減少させると信じられている。吸収される水の百分率(W)は25%よりも少ない。

本出願人のブレンドは、溶媒溶液にスルホン化ポリフェニレンオキシドを溶かし、溶媒溶液にポリフッ化ビニリデンを溶かし、両液を混合することによって作られる。ブレンド膜は、その後、この混合液をドクターナイフによりクリーンな

ガラス面で成形し、この溶液を全ての溶媒を本質的に蒸発させるのに十分な時間乾燥させて、約10マイクロメータ(μm)よりも大きく、好ましくは約40 μm よりも大きく、約200 μm よりも小さく、好ましくは約150 μm よりも小さい厚さを有する乾燥した半透明の白色膜を残すことによって得られる。

本発明によるブレンド内のスルホン化ポリフェニレンオキシドのPVF₂に対する重量比は、約1対1以上で、好ましくは約3対1よりも大きく、より好ましくは4対1以上よりも大きい。また、ブレンド内のスルホン化ポリフェニレンオキシドのPVF₂に対する重量比は、約20対1よりも小さく、好ましくは約9対1よりも小さく、より好ましくは約6対1よりも小さい。スルホン化PP0は、好ましくは、ブレンドの重量の50%乃至90%からなり、PVF₂はブレンドの50%乃至10%からなる。最も好ましくは、スルホン化PP0は、

ブレンドの約80wt%乃至85wt%からなり、残りがPVF₂になる。需要があれば、本発明のブレンド膜の機械強度は、 γ 線照射、UV照射及び／又は熱処理によって、一層増加することができる。

120℃乃至150℃という高温と200psi乃至1,000psiという圧力で電極に圧着されなければならないナフィオンのような従来の膜と異なり、本発明のスルホン化PP0膜とブレンド膜は、室温で圧力を印加せずに簡単に電極に接着する。膜電極アッセンブリにおいて電極と本発明のスルホン化PP0膜又はブレンド膜との間には良好なインターフェースが形成される。電極は、アルコールとスルホン化PP0その他の溶解性高電荷密度陽イオン交換高分子に溶けたナフィオン溶液から選択することができる陽子交換高分子溶液により、通常の方法で処理される。本発明によって作られたPEM燃料電池の性能は、同一の実験準備と条件でベルフルオリネーティッドナフィオン膜と比較され、これと等しいか優れていると認められた。本出願人の燃料電池で得られたより高い密度は、一連の条件の下で測定された。もちろん当業者にとっては、より高い電流密度を異なる条件の下で出願人の燃料電池により得ることができることは自明である。例えば、より高い電流密度は、より薄い膜、より高い反応ガス圧力及び／又はより高い動作温度を使用することによって得ることができる。

本発明のスルホン化ポリフェニレンオキシドと熱可塑性高分子PVF₂との均一ブレンド膜は以下の長所を有する。(1)スルホン化ポリフェニレンオキシドとPVF₂が異なる割合の多数の膜を容易に製造することができる。(2)PVF₂の異なる共重合体をスルホン化ポリフェニレンオキシドとのブレンドに含めることが可能である。(3)幾つかのスルホン化PP0/PVF₂ブレンド膜は純粋スルホン化ポリフェニレンオキシド膜よりも高い導電率を有する。(4)ブレンド膜は純粋スルホン化PP0膜よりも高い可撓比と機械強度を有する。(5)ブレンド膜は純粋スルホン化PP0膜よりも水中の膨潤率が低い。従って、これらの膜は以下のように使用することができる。

- (1) 水素／酸素燃料電池の高分子電解質膜として
- (2) 二次電池の電極分離
- (3) 電流の駆動力の下で膜がイオン溶液の要素を分離するのに使用される電気透析のイオン交換膜として
- (4) 均一スルホン化ポリフェニレンオキシドの強化された選択性と透過性により気体分離と透析蒸発の膜

以下の実施例は出願人の発明を示しているが本発明を限定するものとして解釈してはならない。

実施例 1

Li⁺形の薄黄色のスルホン化PP0高分子(M_w=50,000)が、室温で何時間か1N HCL溶液につけられた。この工程はSO₃基のLi⁺をH⁺に交換する。高分子は、その後、D. I. 水で注意深く洗浄され、過剰な酸がすすがれた。H⁺形のぬれたスルホン化PP0は真空オープンに40℃で24時間置かれた。スルホン化PP0は、その後、20wt%溶液を形成するためにジメチルホルムアミド(DMF)に溶かされる。ポリフッ化ビニリデンPVF₂ (M_w=60,000)の20wt%溶液はDMFに別個に調製された。その後、2.55gのスルホン化PP0-DMF溶液と0.45gのPVF₂-DMF溶液は2つの溶液を室温で1時間混合することによってブレンドされた。このブレンドはPVF₂対スルホン化PP0の重量比85:15を有している。このブレンド溶液はクリーンなガラス板に注がれ、ドクターナイフで成形された。これは、その後、ほとんどのDMFを蒸発させるため

に、乾燥空気流の下で48時間、チェンバーに置かれた。最終的な膜は乾燥した半透膜の白色で50 μm の厚さを有していた。この膜のICDは2.9meq/gであった。

この乾燥膜は0.5時間水中に置かれ、その後、2つの（白金ローディングは0.17であった）白金／炭素－PTFE燃料電池電極間に、圧着したり高い圧力を印加したりせずに、室温で置かれた。膜の挿入前に電極が陽子交換インターフェース材で処理された。ぬれた膜

の導電率は45℃で0.019S/cmであった。（5cm²の）PEM燃料電池は45℃、30psigで反応ガスとしてのO₂/H₂により試験された。図1は、このブレンド膜燃料電池の分極曲線を示している。それはオープン電池電圧0.95Vを有し、0.3Vで燃料電池は2 A/cm²の電流密度を示した。出水や乾燥といった物質移動制限はこの電流に観測されなかった。

実施例2

20wt%のスルホン化PP0 Li⁺形高分子(M_w=50,000)がDMFに溶かされ、20wt%のPVF₂ (M_w=60,000)が別個にDMFに溶かされた。その後、2つの溶液は、PVF₂対スルホン化PP0の重量比80:20で混合された。このブレンドされた溶液は室温で1時間攪拌された。ブレンド溶液はクリーンな面ガラス板に注がれ、ドクターナイフで成形された。成形液は、次いで、乾燥空気の下で48時間、チェンバーに置かれた。膜が乾燥すると、それは、その後、Li⁺を陽子形に変換する交換用に0.5N HCl溶液に置かれた。成形膜は55 μm の厚さを有し、ぬれた状態で45℃で0.22S/cmの導電率を有していた。

この高分子電解質ブレンド膜は、その後、室温で高圧をかけずに2電極間に置かれた。図2は、このPEM燃料電池の分極曲線を示している。達成された最大電流密度は、70℃、30psigのO₂/H₂反応ガスで4A/cm²であった。これらの条件下の最大電力密度は、1.08W/cm²であった。図3は、ナフィオン112膜を使用して作られた燃料電池と本実施例により調製されたブレンド膜を使用して作られた燃料電池の比較I-Vの曲線を与えている。

実施例3

25wt%のスルホン化PP0 Li⁺形高分子(M_w=50,000)がイソプロパノールに溶かさ

れた。第二高分子は加えられなかった。スルホン化PP0膜はドクターナイフによってクリーンな面

ガラス板で成形された。膜は乾燥空気雰囲気中で48時間乾燥した後、オーブンに70℃で24時間置かれた。スルホン化膜は薄黄茶色で透明であった。膜厚は120 μm であった。膜は、その後、0.1N HCl溶液に1時間置かれた。この膜のICDは3.0 meq/gと測定された。この膜の水中での膨潤率は30℃で25%であり、80℃で31%であった。膜の導電率は45℃で0.016S/cmであった。実施例1と同一のプロセスによりPEM燃料電池が作られた。図4は、この燃料電池の H_2/O_2 と H_2 /空気反応物中のI-V曲線を示している。燃料電池は、性能が減退せずに1A/cm²で300時間動作した(Pt/C(PTFE)電極の白金ローディングは0.17mg/cm²であった)。それはオープン電池電圧1.04Vを有していた。

実施例 4

膜が γ 線照射によって架橋された以外は、実施例3と同一の手順が用いられた。PEM燃料電池が示したI-V分極は0.5Vで0.9A/cm²であった。

実施例 5

使用された溶媒がDMFであった以外は、実施例3と同一の手順が用いられた。この燃料電池が示したI-V分極は0.5V、45℃で1A/cm²であった。

実施例 6

膜が80℃で5分間の加熱処理によって架橋を受けた以外は、実施例3と同一の手順が用いられた。PEM燃料電池は0.5Vで0.60A/cm²のI-V分極を示した。

実施例 7

膜がUV照射に30分間さらされた以外は、実施例3と同一の手順が用いられた。PEM燃料電池は0.5Vで1.1A/cm²のI-V分極を示した。

実施例 8

スルホン化PP0のPVF₂に対する重量比が75:25であった以外は、実施例1と同一の手順が用いられた。下の表1は、この燃料電池について測定した導電率(S/cm)、%水吸収(W₂)、オープン電池電圧(V)、0.5Vでの電流密度(I)(1A/cm²)、試験時

間(h)を表している。

表1 スルホン化PP0-PVF₂（低分子量）ブレンド膜とそれらの燃料電池の特性と性能

ブレンド膜におけるスルホン化 PP0 の PVF ₂ に対する重量比 ^a	ジーメンス/cm 単位の導電率(ρ) (S/cm)	膜に吸収された H ₂ O の% (W=30℃における[(W _{ぬれた} - W _{乾燥}) × 100])	ボルト単位のオープン電池電圧(V)	Amps/cm ² 単位の電流密度(I _{0.5V}) (A/cm ²)	時間単位の試験時間(h)
100 S-0 FL	0.016	25	1.04	0.95	300
85 S-15 FL	0.019	22	0.95	1.2	200
80 S-20 FL	0.021	18	0.95	2.0	200
75 S-25 FL	0.015	16	0.96	0.8	100
70 S-30 FL	0.011	5	0.96	0.8	100
65 S-35 FL	0.010	<2	~0.95	0.75	25
50 S-50 FL	0.013	<2	~0.95	0.70	25

^a Sはスルホン化PP0、FLはPVF₂ (M_w=60,000)

実施例9

スルホン化PP0のPVF₂に対する重量比が70:30であった以外は、実施例1と同一の手順が用いられた。表1は、この燃料電池についての導電率、吸収された水の%、オープン電池電圧、0.5Vでの電流密度及び試験時間を表している。

実施例10

スルホン化PP0のPVF₂に対する重量比が65:35であった以外は、実施例1と同一の手順が用いられた。表1は、この燃料電池について測定した導電率、吸収された水の%、オープン電池電圧、0.5Vでの電流密度及び試験時間を表している。

実施例11

スルホン化PP0のPVF₂に対する重量比が50:50であった以外は、実施例1と同一の手順が用いられた。表1は、これらの膜の特性と性能を要約している(実施例1-11)。

実施例12

20wt%の溶液を作るためにLi⁺形のスルホン化PP0高分子(M_w=50,000)がジメチルホルムアミド(DMF)に溶かされた。20wt%の溶液の高分子量PVF₂ (M_w=350,000)

が別個にDMFに調製された。その後、8gのスルホン化PP0-DMF溶液と2gのPVF₂-DMF溶液は2つの溶液を室温で0.5時間混合することによってブレンドされた。このブレンドはスルホン化PP0の高分子量PVF₂に対する重量比が80:20であった。ブレンド溶液はクリーンな面ガラス板

に注がれ、ドクターナイフで成形された。その後、ブレンド膜は、乾燥空気の下で48時間、チェンバーに置かれた。ブレンド膜は、燃料電池のアッセンブリ前にLi⁺を陽子形に変換する交換のため、0.5N HCl溶液に置かれた。PEM燃料電池は実施例1と同一のプロセスによって作られた。図5は、この膜を使用して作られたPEM燃料電池の60℃、30psig圧力の反応ガスにおける分極曲線を示している。図6は、この膜のSEM写真を示している。この膜は、80℃で電荷当たり9.9水分子を吸収した。

実施例13

スルホン化PP0の高分子量PVF₂に対する重量比が70:30であった以外は、実施例12と同一の手順が用いられた。この膜を使用する燃料電池アッセンブリは高い動作温度(80℃)の下で良好な性能を眉する。図7は、この膜を使用して作られたPEM燃料電池の反応ガスにH₂/を使用して80℃、30psigの圧力における分極曲線を示している。図8はこの膜のSEM写真を示している。この膜の導電率は80℃で0.208 S/cmであり、その水の吸い上げは7.4nH₂O/電荷であった。このPEM燃料電池は、80℃で300時間、性能の減退なしと評価された。

実施例14

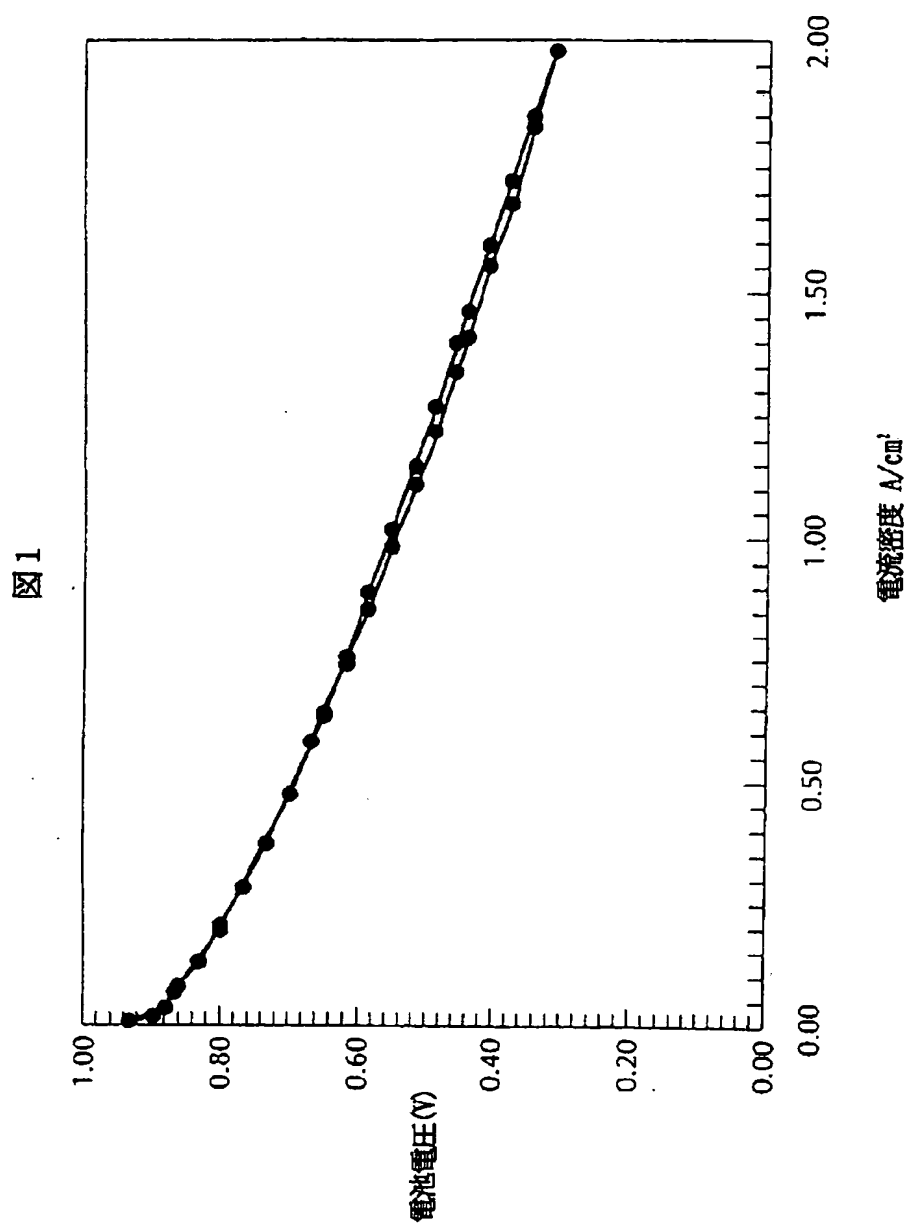
スルホン化PP0のPVF₂ (M_w =350,000)に対する重量比が50:50であった以外は、実施例12と同一の手順が用いられた。この膜による燃料電池アッセンブリは、80℃で300時間、性能の減退なしと評価された。図9はこの膜のSEM写真を示している。下の表2はブレンド膜(実施例12乃至14)の特性とそれらのPEM燃料電池の性能を要約している。

表2 スルホン化PP0-PVF₂ (高分子量) ブレンド膜とそれらの燃料電池の特性と性能

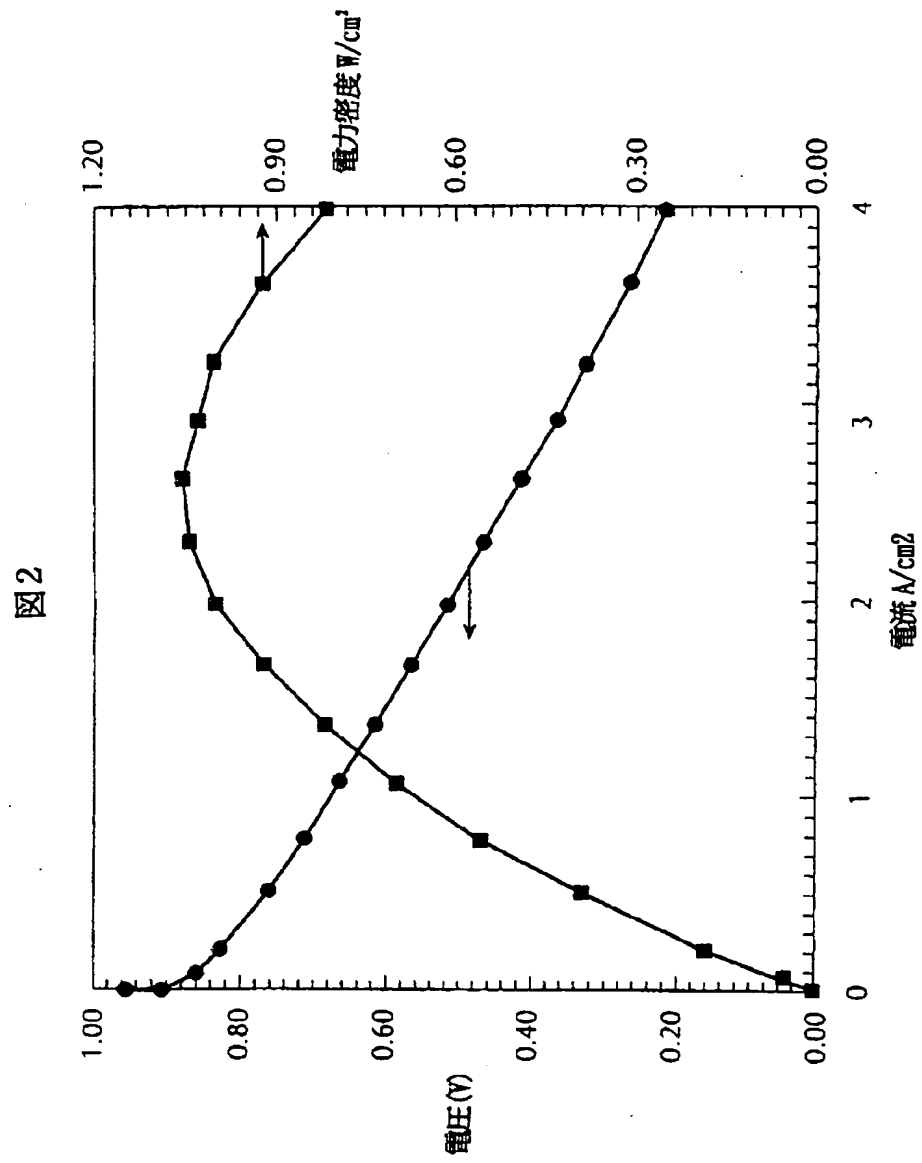
ブレンド膜におけるスルホン化 PPO の PVF ₂ に対する重量比 ^b	80℃におけるジーメンズ/cm 単位の導電率(ρ) (S/cm)	ブレンド膜 nH ₂ O/SO ₃ H 中の 80℃における水の体積 (電荷当たりの水分子数)	ボルト単位のオープン電池電圧(V)	Amps/cm ² 単位の電流密度 ($I_{0.5V}$) (A/cm ²)	時間単位の試験時間(h)
100 S-0 FL	0.14	18.5	1.04	1.5 (60℃)	300 (60℃)
80 S-15 FL	0.274	9.9	0.95	1.8 (60℃)	200 (60℃)
70 S-20 FL	0.208	7.4	0.95	1.4 (80℃)	300 (80℃)
60 S-25 FL	0.17	5.7	0.95	1.1 (80℃)	100 (80℃)
50 S-30 FL	0.14	4.1	0.95	0.9 (80℃)	300 (80℃)
40 S-35 FL	0.027	2.9	0.85	0.4 (80℃)	50 (80℃)

^b Sはスルホン化PPO、FLはPVF₂ (M_w = 350, 000)

【図1】

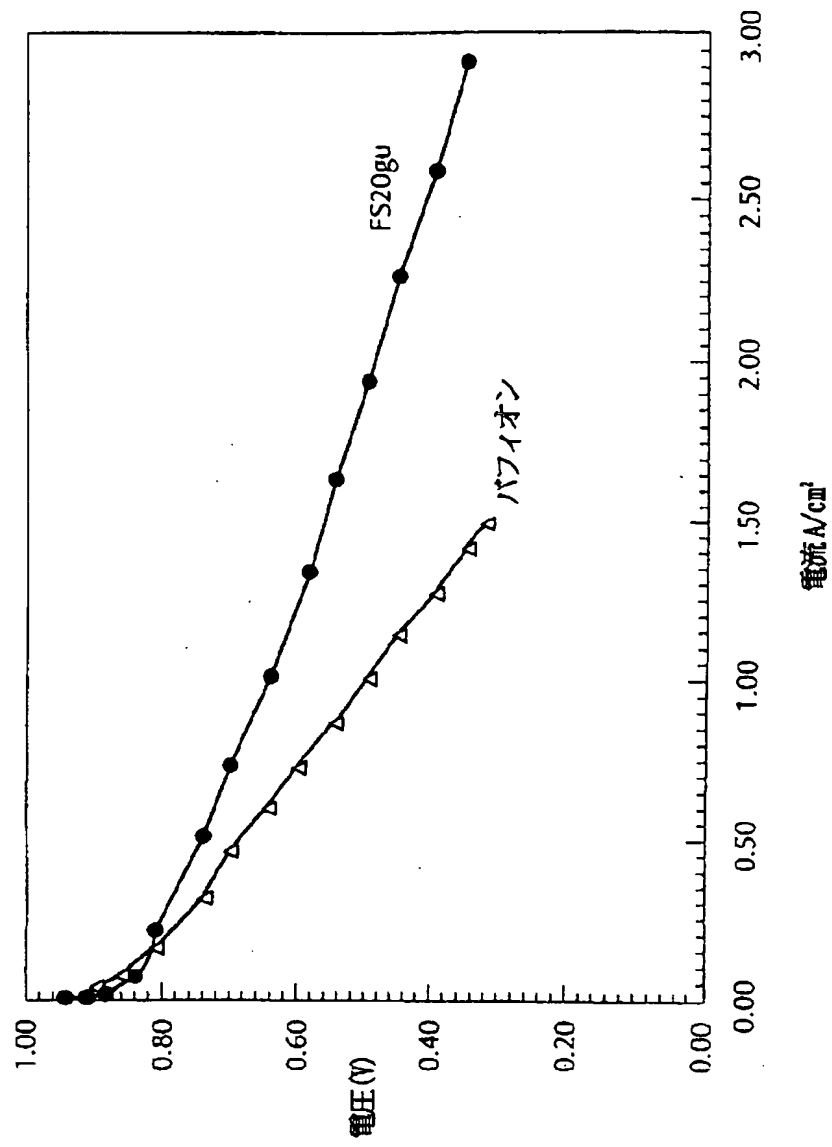


【図2】

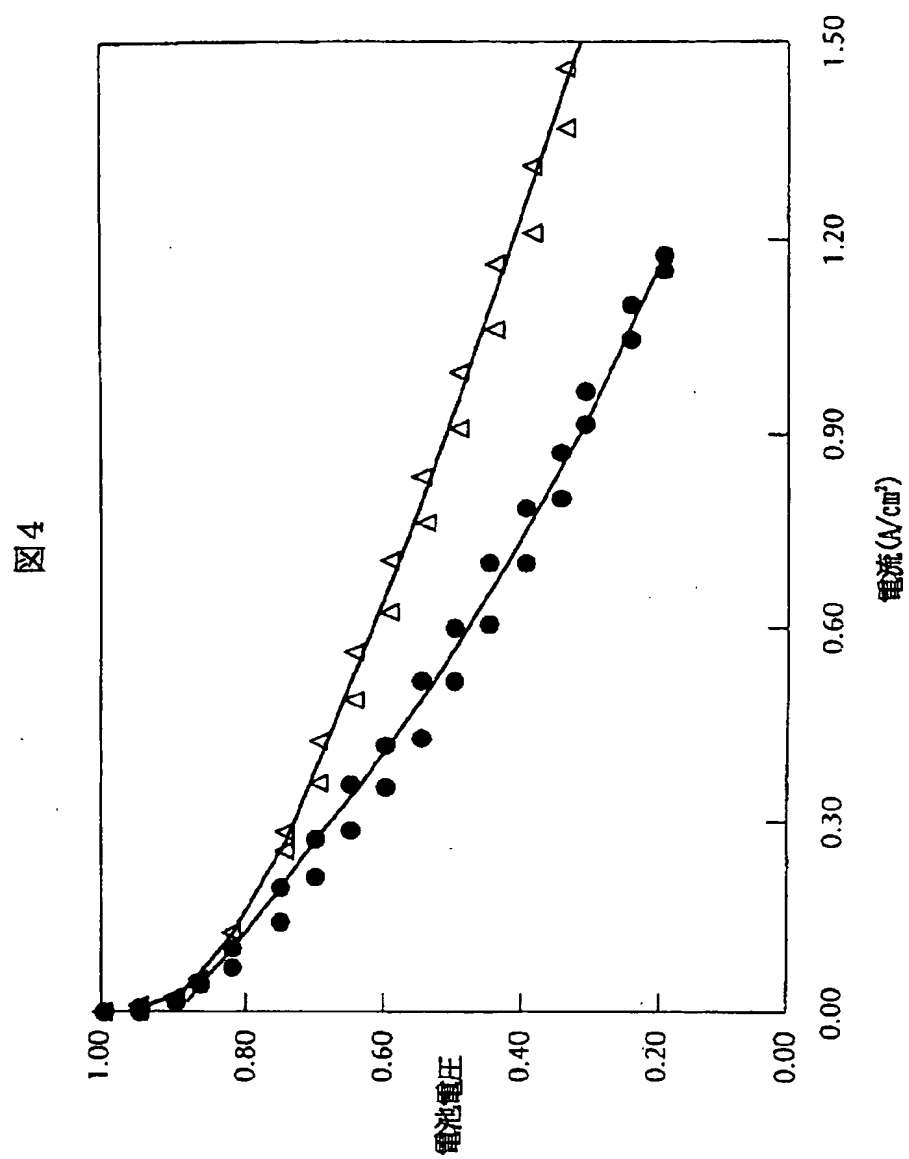


【図3】

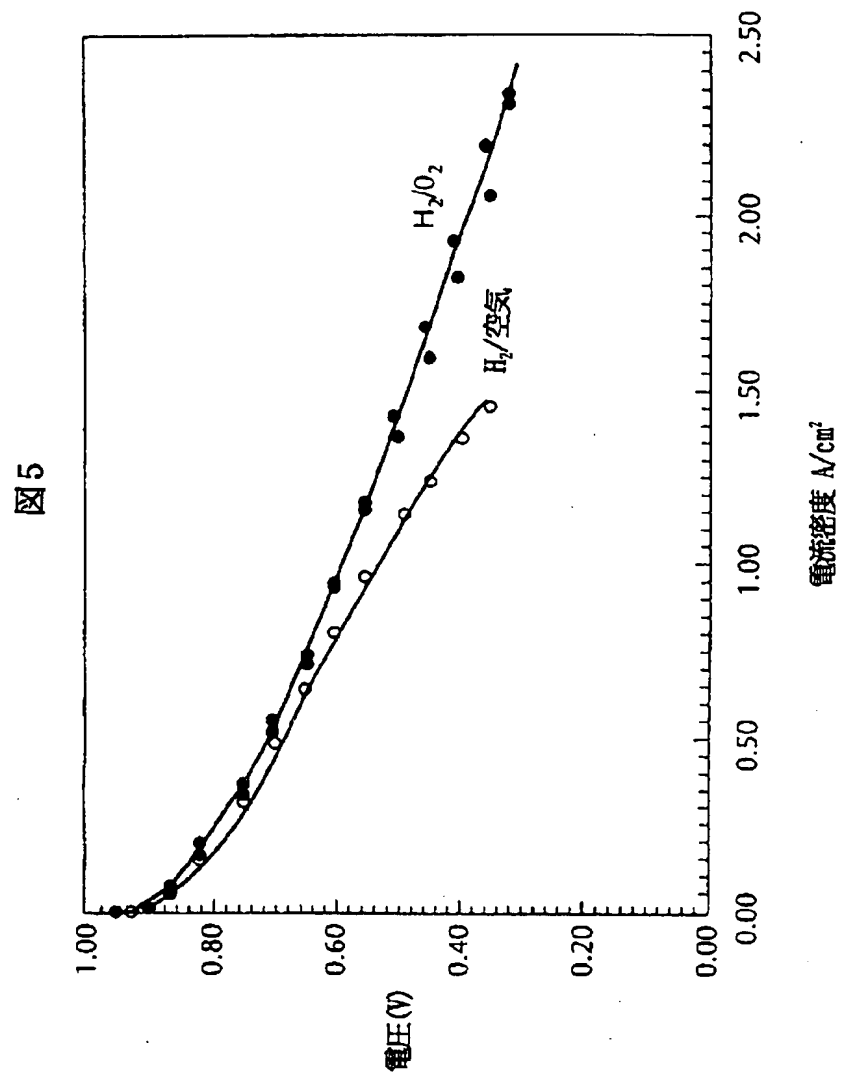
図3



【図4】



【図5】



【図6】

図6B

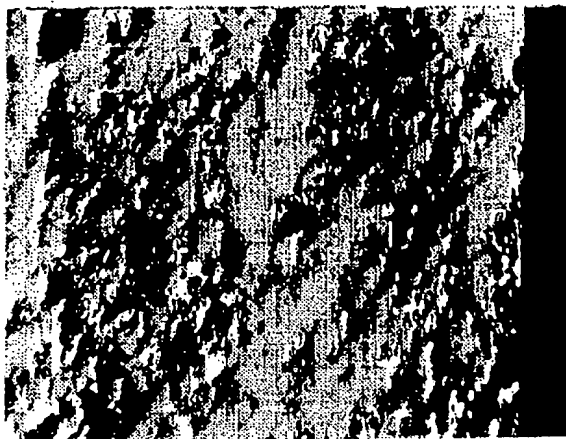
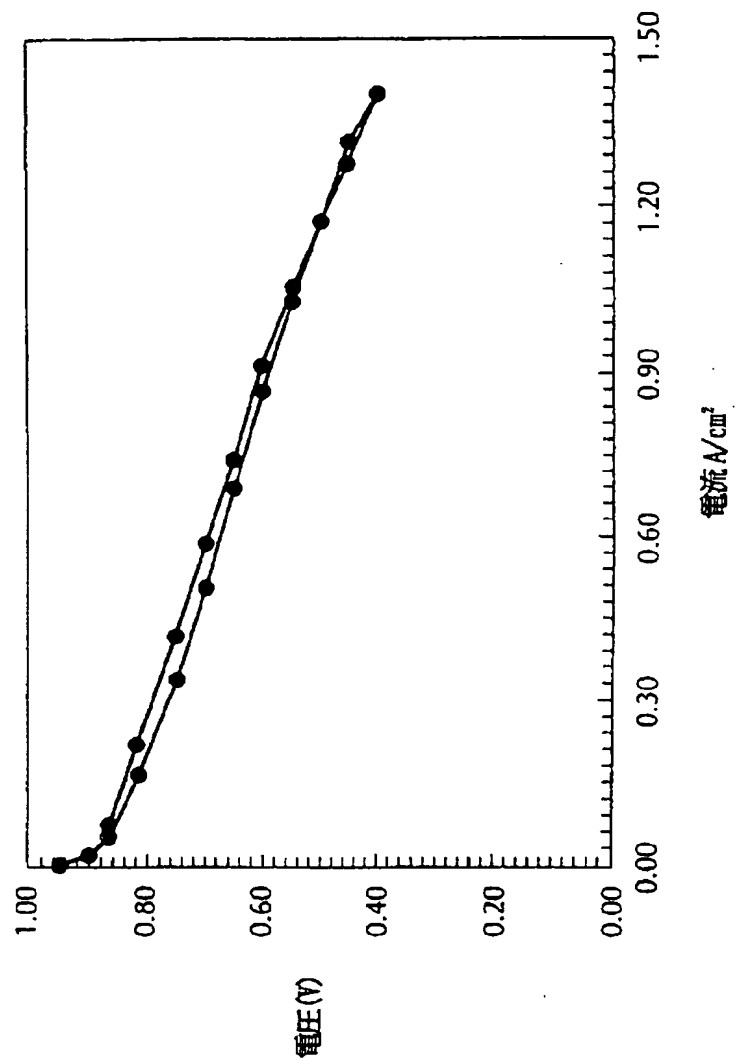


図6A



【図7】

図7



【図8】

図8B

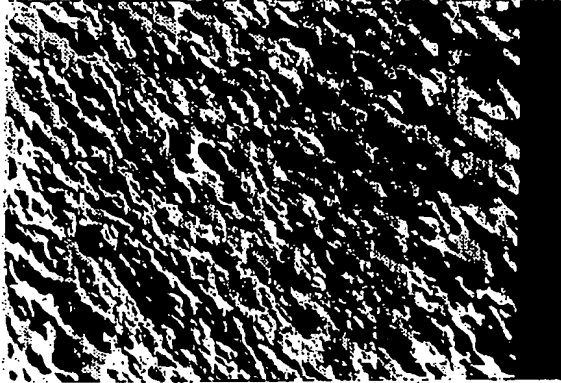
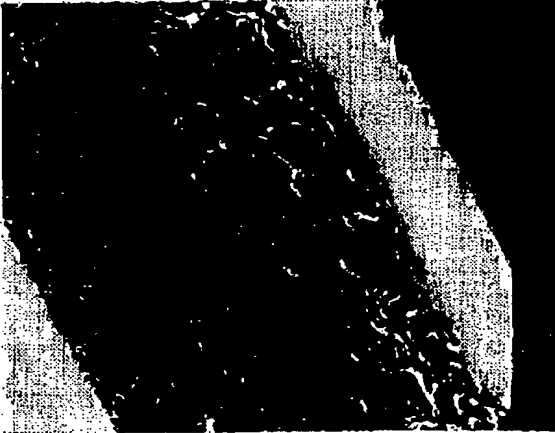


図8A



【図9】

図9B

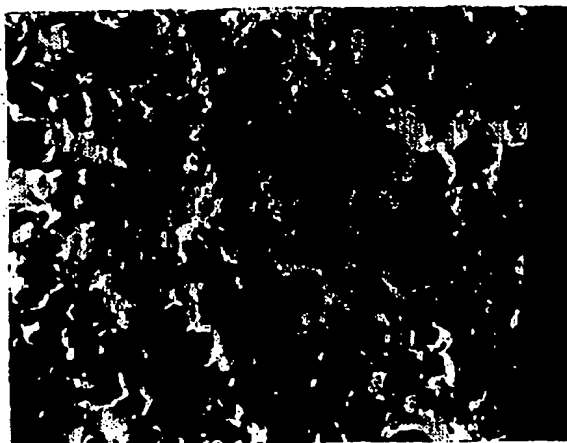
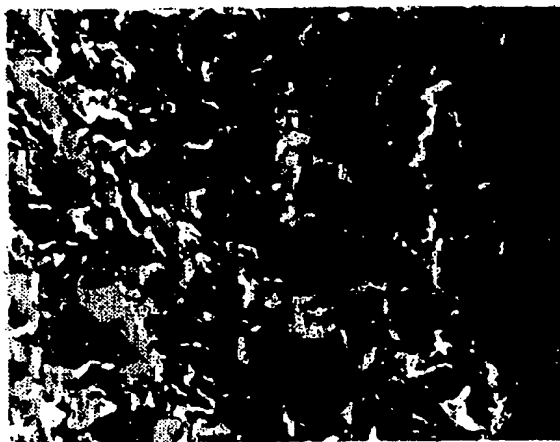


図9A



【手続補正書】

【提出日】平成13年5月23日(2001. 5. 23)

【補正内容】

(1) 明細書第4頁第13行目の「第574,891,A2」を「出願公開第574,791号」に補正する。

(2) 明細書第7頁第4行目から第10行目までの「本発明は改良された高分子電解質膜に関し、かかる改良において膜はスルホン化ポリフェニレンオキシド又はポリフッ化ビニリデンにブレンドされたスルホン化ポリフェニレンオキシドから構成され、スルホン化ポリフェニレンオキシドは約15,000乃至10,000,000の数平均分子量と約1乃至3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至10,000,000の数平均分子量を有し、ブレンド中のスルホン化ポリフェニレンオキシドのポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至約20対1である。」を「本発明はイオン交換高分子膜を含む高分子電解質膜に関し、イオン交換膜は均質スルホン化ポリフェニレンオキシドとポリフッ化ビニリデンのブレンドから構成され、均質スルホン化ポリフェニレンオキシドは約15,000乃至10,000,000の数平均分子量と約1乃至3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至10,000,000の数平均分子量を有し、ブレンド中の均質スルホン化ポリフェニレンオキシドのポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至約20対1である。」に補正する。

(3) 明細書第7頁第11行目から第20行目までの「本発明は、電気化学的に反応する陽子アノードとカソード間に挟まれた電解質としてのイオン交換高分子膜を含む改良された固体高分子電解質燃料電池に関し、かかる改良においてイオン交換高分子膜はスルホン化ポリフェニレンオキシド又はポリフッ化ビニリデンにブレンドされたスルホン化ポリフェニレンオキシドから構成され、スルホン化ポリフェニレンオキシドは15,000乃至10,000,000の数平均分子量と1乃至3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有し、ブレンド中のスルホン化ポリフェニレンオキシドのポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至20対1であり、燃料電池は0.5Vで約1A/cm²乃至約2A/cm²の電流密度を有し、30psiの反応ガスで白金/炭素/PTF

E電極上で0.1乃至0.2mg/cm²の白金触媒ローディング当量を有する電極を

使用する。」を「本発明は、電気化学的に反応する陽子アノードとカソード間に挟まれた電解質としてのイオン交換高分子膜を含む固体高分子電解質燃料電池に関し、イオン交換高分子膜は均質スルホン化ポリフェニレンオキシドとポリフッ化ビニリデンのブレンドから構成され、均質スルホン化ポリフェニレンオキシドは15,000乃至10,000,000乃至の数平均分子量と1乃至3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至10,000,000の数平均分子量を有し、ブレンド中の均質スルホン化ポリフェニレンオキシドのポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至20対1であり、燃料電池は0.5Vで約1A/cm²乃至約2A/cm²の電流密度を有し、206,842.71Pa(30psig)の反応ガスで白金／炭素／PTFE電極上で0.1乃至0.2mg/cm²の白金触媒ローディング当量を有する電極を使用することが出来る。」に補正する。

(4) 明細書第8頁第13行目の「30psig」を「206,842.71Pa(30psig)」に補正する。

(5) 明細書第8頁第17行目の「30psig」を「206,842.71Pa(30psig)」に補正する。

(6) 明細書第8頁第23行目の「30psig」を「206,842.71Pa(30psig)」に補正する。

(7) 明細書第9頁第2行目の「30psig」を「206,842.71Pa(30psig)」に補正する。

(8) 明細書第9頁第7行目の「30psig」を「206,842.71Pa(30psig)」に補正する。

(9) 明細書第15頁第1行目の「30psig」を「206,842.71Pa(30psig)」に補正する。

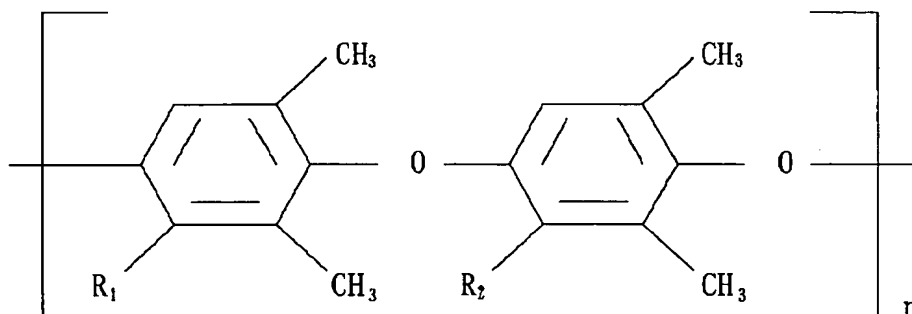
(10) 明細書第19頁第4行目の「30psig」を「206,842.71Pa(30psig)」に補正する。

(11) 明細書第19頁第13行目の「30psig」を「206,842.71Pa(30psig)」に補正する。

(12) 請求の範囲は、別紙の通りとする。

請求の範囲

1. イオン交換高分子膜を含む高分子電解質膜において、前記イオン交換膜は均質スルホン化ポリフェニレンオキシドとポリフッ化ビニリデンとのブレンドから構成され、前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシドは、以下の循環単位によって特徴づけられる化学構造を有し、



ここでR₁及びR₂は、各々、H、SO₃H、SO₃Mからなるグループから選択され、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属からなるグループから選択された金属であり、nは40よりも大きな整数であり、前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシドは約15,000乃至約10,000,000の数平均分子量と約1乃至約3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、前記ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有し、前記ブレンド中の前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシドの前記ポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至約20対1である高分子電解質膜。

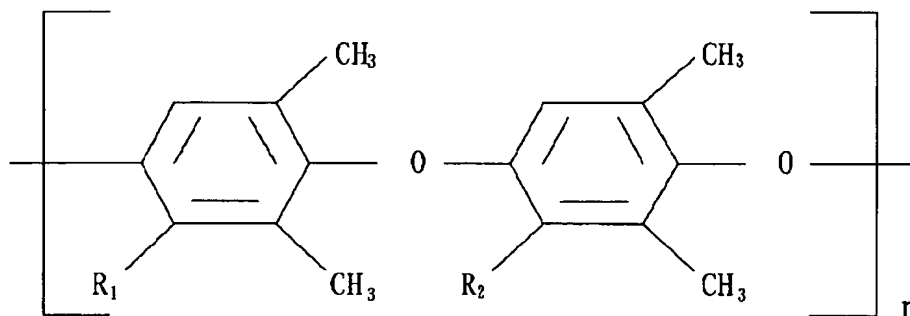
2. 前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシドにおいて前記アルカリ金属はLi⁺、Na⁺又はK⁺である請求項1記載の高分子電解質膜。

3. 前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシドは約30,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有する請求項1記載の高分子電解質膜。

4. 前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシド高分子は約2乃至約3.5meq/gのイオン交換容量を有する請求項1記載の高分子電解質膜。

5. 前記重量比は約4対1乃至約6対1である請求項1記載の高分子電解質膜。

6. 電気化学的に反応する多孔性アノード及びカソード間に挟まれた電解質としてのイオン交換高分子膜を含む固体高分子電解質燃料電池において、前記イオン交換高分子膜は均質スルホン化ポリフェニレンオキシドとポリフッ化ビニリデンのブレンドから構成され、前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシドは、以下の循環単位によって特徴づけられる化学構造を有し、



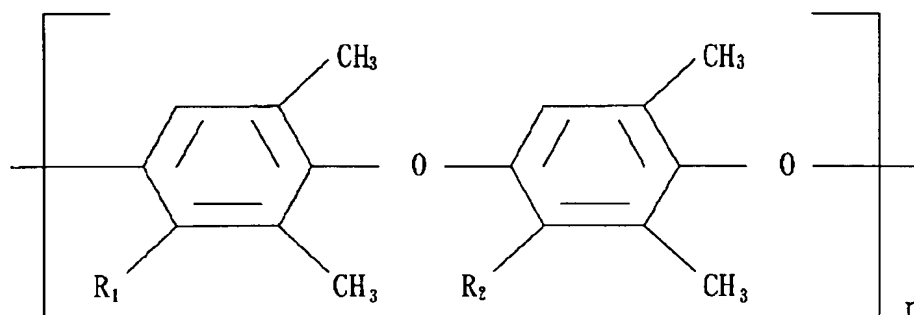
ここでR₁及びR₂は、各々、H、SO₃H、SO₃Mからなるグループから選択され、nは40よりも大きな整数であり、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属からなるグループから選択された金属であり、前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシドは約15,000乃至約10,000,000の数平均分子量と約1乃至約3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、前記ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有し、前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシドの前記ポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至約20対1であり、前記燃料電池は0.5Vで約1A/cm²乃至約2A/cm²の電流密度を有し、45℃乃至85℃の温度電池と206.842.71Pa(30psig)の反応ガスで白金／炭素ポリテトラフルオロエチレン電極上で白金の0.1mg/cm²乃至0.2mg/cm²と当量の最小触媒ローディングを使用することができる高分子電解質燃料電池。

7. 前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシドは約30,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有する請求項6記載の高分子電解質燃料電池。

8. 前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシド高分子は約2乃至約3.5meq/gのイオン交換容量を有する請求項6記載の高分子電解質燃料電池。

9. 前記重量比は約4対1乃至6対1である請求項6記載の高分子電解質燃料電池。

10. スルホン化イオン交換ポリフェニレンオキシドとポリフッ化ビニリデンとのブレンドから構成される電池用ブレンドイオン交換膜であって、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドは、以下の循環単位によって特徴づけられる化学構造を有し、



ここでR₁及びR₂は、各々、H、SO₃H、SO₃Mからなるグループから選択され、nは40よりも大きな整数であり、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属からなるグループから選択された金属であり、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドは約15,000乃至約10,000,000の数平均分子量と約1乃至約3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、前記ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有し、前記スルホン化ポリフェニレンオキシドの前記ポリフッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至約20対1であり、前記ブレンドは、

a. 各溶媒にスルホン化ポリフェニレンオキシドとポリフッ化ビニリデンを別々に溶かし、

b. スルホン化ポリフェニレンオキシドのポリフッ化ビニリデンに対する重量比が約1対1乃至約20対1になるように各高分子溶液を混ぜ合わせてブレンド

溶液を作り、

c. 当該ブレンド溶液をクリーンな面で成形し、

d. 当該成形されたブレンド溶液を、溶媒を蒸発させ、約10マイクロメータ乃至約200マイクロメータの厚さを有する乾燥ブレンド膜を形成するのに十分な時間乾燥させるというプロセス工程によって調製されるブレンドイオン交換膜。

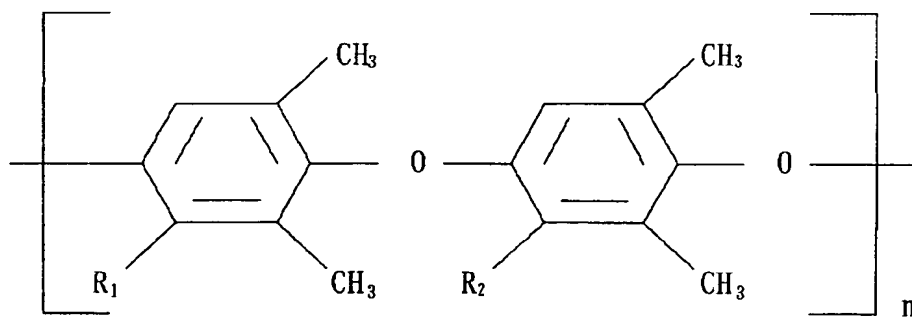
11. 前記ブレンドを作るための溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン、THFジメチルセロソルブ及びこれらの混合物である請求項10記載のブレンド膜。

12. 前記溶液における高分子の濃度は1乃至50wt%である請求項10記載のブレンド膜。

13. 前記イオン交換膜は、 γ 線又はUV照射及び／又は乾燥加熱処理によって架橋可能である請求項10記載のブレンド膜。

14. 前記膜の厚さは40 μ m乃至150 μ mである請求項10記載のブレンド膜。

15. イオン交換高分子電解質膜燃料電池を製造するプロセスであって、
 a. 均質スルホン化ポリフェニレンオキシドとポリフッ化ビニリデンとのブレンドから構成されるイオン交換高分子電解質膜であって、前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシドは、以下の循環単位によって特徴づけられる化学構造を有し、



ここでR₁及びR₂は、各々、H、SO₃H、SO₃Mからなるグループから選択され、nは40よりも大きな整数であり、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属からなるグループから選択された金属であり、前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシドは約15,000乃至約10,000,000の数平均分子量と約1乃至約3.9meq/gのイオン電荷密度を有し、前記ポリフッ化ビニリデンは約10,000乃至約10,000,000の数平均分子量を有し、前記均質スルホン化ポリフェニレンオキシドの前記ポリ

フッ化ビニリデンに対する重量比は約1対1乃至約20対1である膜を、金属対イオン形を陽子形に交換するために酸性水溶液にさらし、

b. 前記イオン交換高分子電解質膜を2つの燃料電池電極間に置いて前記膜を前記電極に接着してPEM燃料電池アッセンブリを室温で圧着工程や高圧印加なしに形成するプロセス。

16. 前記工程bの前に、スルホン化陽子交換高分子が前記電極にコートされて前記膜と前記電極との間のインターフェースとして機能する請求項15記載のプロセス。

17. 前記スルホン化陽子交換高分子は、スルホン化ポリエチレン、スルホン化ポリフェニレンオキシド、スルホン化ポリスルホン及びスルホン化ベフルオリネーティッドイオノマーからなるグループから選択される請求項16記載のプロセス。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 96/19737	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01M8/10 H01M10/40	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
X	US 5 348 569 A (BIKSON BENJAMIN ET AL) 20 September 1994 see column 5, line 8-24 see column 6, line 42 - column 7, line 22 see example 2
A	1-9
X	US 3 528 858 A (HODGDON RUSSELL B JR ET AL) 15 September 1970 cited in the application see claim 1; examples 1-9
A	10-17
	1-9
	10-17

	--- --
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents :	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 22 April 1997	Date of mailing of the international search report 15. 05. 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5318 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Engl, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 95/19737

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 145 (C-583), 10 April 1989 & JP 63 305904 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 13 December 1988. see abstract	1-9
A	---	10-17
Y	EP 0 574 791 A (HOECHST AG) 22 December 1993 cited in the application see page 3, line 37 - page 4, line 11 see claims 1,13,14	1-9
Y	---	
Y	DE 31 43 804 A (BERGHOF FORSCHUNGSINST) 2 December 1982	1-9
A	see claims 1,5 see example 4	10-17
Y	---	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 002, no. 059 (C-012), 27 April 1978 & JP 53 014684 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD), 9 February 1978, see abstract	1-9
A	---	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 12, 24 March 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 89537, NAEDA, Y. ET AL: "Selective gas transport in miscible PPO-PS blends" XP002029915 cited in the application see abstract & POLYMER (1985), 26(13), 2055-63 CODEN: POLMAG; ISSN: 0032-3861, 1985, -----	1-17

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 96/19737

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5348569 A	20-09-94	BR 9402589 A	28-03-95
		CA 2127018 A	31-12-94
		CN 1100337 A	22-03-95
		EP 0631807 A	04-01-95
		JP 7024276 A	27-01-95
US 3528858 A	15-09-70	NONE	
EP 0574791 A	22-12-93	CA 2098238 A	14-12-93
		JP 6093114 A	05-04-94
		US 5438082 A	01-08-95
		US 5561202 A	01-10-96
DE 3143804 A	02-12-82	DE 3152879 A	01-03-84
		DE 3241355 A	10-05-84

Form PCT/ISA/210 (patent family member) (July 1992)

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), BR, CA, CH, C
N, DE, GB, JP, MX

(72) 発明者 コートニー・ミッテルステッド
アメリカ合衆国ニューヨーク州シラキュー
ズ市メドウブルックドライブ117